

論文

紫外線照射 - 薬剤添加法による排水中の窒素成分の処理

小坂幸夫* 永嶋 茂* 長谷川明良* 東 邦彦*

Removal of nitrogen in wastewater by UV radiation and agent addition method

Yukio KOSAKA, Shigeru NAGASHIMA, Akira HASHEGAWA and Kunihiko HIGASHI

Abstract The focus of the study was the removal of nitrate-ion and nitrite-ion in industrial wastewater by UV irradiation and the reagent addition method. The UV irradiation of the wastewater reduced the nitrate-ion to nitrite-ion. The reduction rate was higher where the pH is high. At pH 12, more than 95% of nitrate ion was reduced. Addition of amide sulfuric acid eliminated the nitrite-ion from the wastewater as nitrogen. More than 95% nitrite-ion was removed at a pH7 or less. Within a temperature range of 15 to 30 °C, the removal rate was the same. The process of treating wastewater is as follows. First, the pH of the wastewater is adjusted to pH12, Then UV rays are irradiated. Finally, the amide sulfuric acid is added, its pH having been adjusted to pH7 or below.

Keywords Wastewater, Removal, Nitrogen, UV irradiation, Amide sulfuric acid

1. はじめに

平成 13 年に水質汚濁防止法により硝酸性窒素・亜硝酸性窒素の規制が実施された。金属工業では、これらの成分は、金属表面の錆取りや化学研磨、活性化などに広く使用されている。排水中の窒素成分の処理法には、生物学的脱窒素法やアンモニアストリッピング法、イオン交換法などがあるが、アンモニアストリッピング法はアンモニアのみの除去法あり、イオン交換法は低濃度の排水が対象である。生物学的処理は生活排水や食品排水など、生物が適用しやすい排水が対象であり、中小工場の多い金属工業の排水処理には適当な方法が無いのが実情である。

筆者らは、排水に紫外線を照射すると硝酸性イオンが亜硝酸イオンに還元されることを確認した。また、亜硝酸イオンは、アンモニウム化合物やアミンの添加で窒素になる反応が知られている¹⁾。そこで、排水を pH 調節して紫外線を照射し、これにこれらの薬剤を添加することにより、硝酸性イオンと亜硝酸イオンを窒素として除去する処理方法について、金属工業の排水処理を目的に検討し、基本的な反応条件を確認したので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

2.1.1 紫外線照射装置

紫外線照射用には主波長 365nm のアリオン社製高圧水銀ランプ AHH400S を使用した。反応槽は内筒管が石英で、外筒管が硬質ガラスの、処理水容量が 250mL の内部照射型のものを用い、反応槽とランプの間を水で冷却した。装置の概要を図 1 に示す。

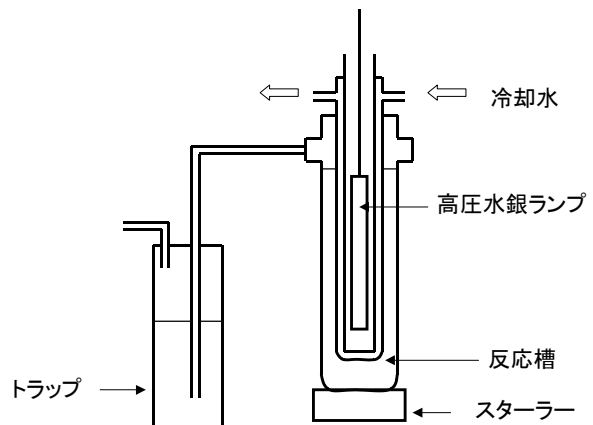


図1 紫外線照射装置

*資源環境技術グループ

2.1.2 亜硝酸分解装置

温度を制御した恒温水槽内に 300mL ビーカーを入れ、ここに排水試料 200mL を入れ、テフロン製の攪拌羽で溶液を攪拌しながら、薬剤を添加し、反応させた。亜硝酸の分解装置の概要を図2に示す。

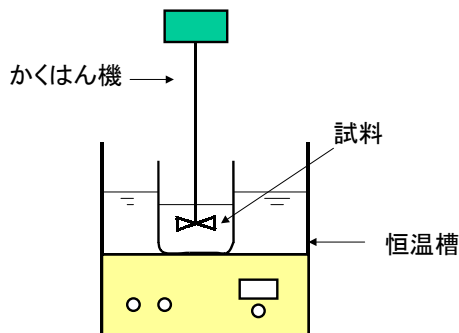


図2 亜硝酸イオン分解装置

2.3 分析方法

硝酸イオンと亜硝酸イオンの定量にはダイオネクス社製イオンクロマトグラフ DX500 を、全窒素の定量には柳本製作所製の全窒素分析装置 TN - 7 を使用した。重金属の測定には日立製作所製原子吸光装置 Z-8200 を使用した。

2.4 実験操作

2.4.1 紫外線照射による硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元

排水試料 250mL を図1の反応槽に入れ、マグネチックスターラで攪拌しながら紫外線を照射し、所定の時間ごとに試料を採取し、硝酸イオンと亜硝酸イオンの濃度をイオンクロマトグラフで定量した。

空気を吹き込む場合は、エアポンプを用いてパイプで反応槽底部に空気を送りながら紫外線を照射した。排水のpH調節には1%硫酸溶液と1%水酸化ナトリウム溶液を使用した。

2.4.2 亜硝酸イオンの分解

温度を制御した恒温水槽内のビーカーに排水試料を入れ、攪拌機で攪拌しながら試薬を添加して反応させた。所定の時間ごとに試料を採取して全窒素濃度を全窒素分析装置で定量した。

3. 結果

3.1 紫外線照射による硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元

3.1.1 pHの影響

紫外線照射による硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元に対する排水試料 pH の影響を検討した。排水の pH を 2.0, 7.0 および 12.0 に調節し、それぞれの試料を図1の装置に入れて紫外線を照射し、所定時間ごとに排水中の硝酸イオンと

亜硝酸イオンの濃度を定量した。結果を図3, 図4, および図5に示す。

pHが2.0では硝酸イオンの還元は遅く、180分の反応で7%の減少であったが、pH7.0では反応が早くなり、180分の反応では43%の減少であった。pHが12.0では、180分の反応で、95%以上の硝酸イオンが還元されることがわかった。これらの結果から、硝酸イオンの還元には、pHを12に設定すれば適切であることがわかった。

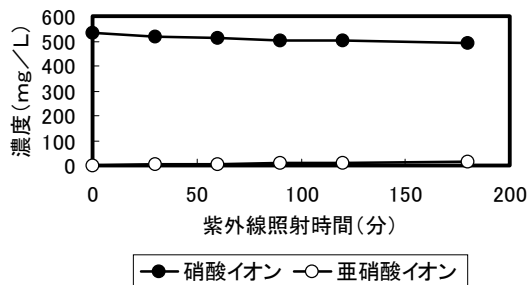


図3 紫外線照射 pH2

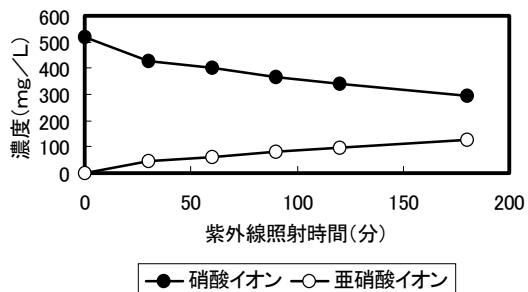


図4 紫外線照射 pH7

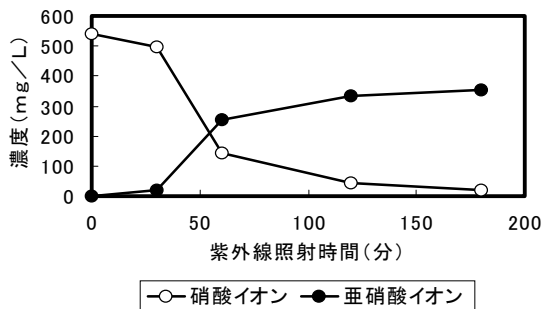


図5 紫外線照射の効果 pH12

3.1.2 空気吹き込みの影響

硝酸イオンから亜硝酸イオンへの転換は還元反応であって、反応槽内での空気の影響が考えられることから、反応槽内を pH12 に調節し、ばっ気をしながら紫外線を照射して所定の時間ごとに硝酸イオンと亜硝酸イオンの濃度を定量した。結果を図6に示す。空気のばっ気により、還元反応が押さえられて亜硝酸イオンへの還元が遅くなる。空気吹き込みがない場合、硝酸イオンは180分で95%以上の減少であったが、空気を吹き込むと29%の減少になった。実反応槽内では、攪拌や排水流入時の空気の巻き込みを防止する対策が必要になる。

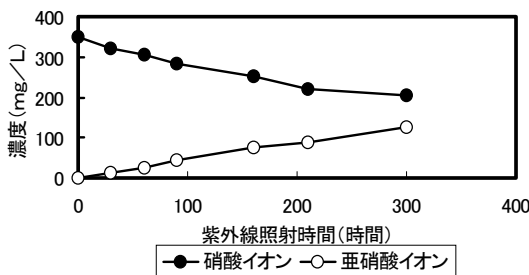


図6 空気吹き込みの影響

3.1.3 共存物質の影響

排水中には硝酸イオンの他にも生産工程から排出される多くの化学種が共存している。金属工業において、硝酸が金属の前処理に多用されていることを考慮して、銅イオン、ニッケルイオン、鉄(II)イオン、および界面活性剤(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、商品名ドデカポール120)をそれぞれ100mg/L共存させ、排水のpHを12として紫外線を照射し、生成する亜硝酸の濃度を定量した。結果を図7に示す。鉄(II)イオン、ニッケルイオン、界面活性剤の共存は、180分の反応で最大20%減少したが、銅イオンの影響は確認されなかった。

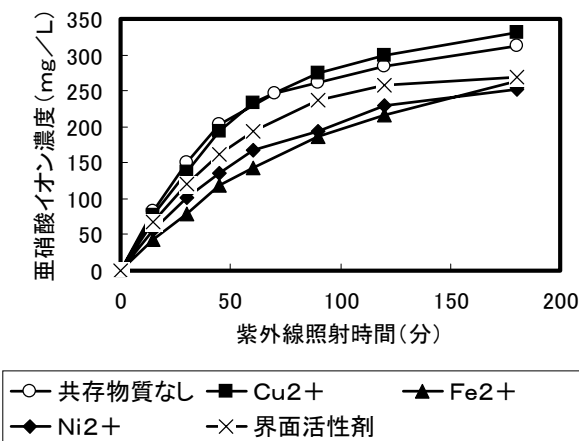
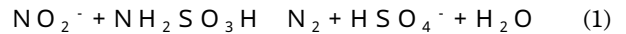


図7 共存物質の影響

3.2 亜硝酸イオンの分解

3.2.1 薬剤の選定

亜硝酸イオンは、アンモニウム化合物やアミンによって分解することが知られていることから、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、尿素およびアミド硫酸の亜硝酸イオンの分解性について図2の装置により検討したところ、アミド硫酸の効果が最も高かった。この反応は次の様に進むとされている¹⁾。



そこで添加薬剤をアミド硫酸として他の反応条件を検討した。

3.2.2 薬剤添加量の確認

亜硝酸イオンの分解に必要なアミド硫酸の添加薬剤量を検討した。亜硝酸イオンを窒素として20mg含有する150mLの水溶液を図2の装置のビーカーに入れ、ここに窒素としての濃度が1mg/mLのアミド硫酸溶液を5mLづつ添加し、それぞれの添加後30分反応させた後の全窒素濃度を全窒素分析装置で定量した。結果を図8に示す。アミド硫酸を添加すると、すぐに窒素の発泡が起こり、数分して発泡が減少するのが観察された。アミド硫酸添加量が20mLで残留全窒素濃度が最も低くなったが、この量は(1)式が示す当モルの添加量に当たる。以後の反応条件は、当モルのアミド硫酸を添加して検討した。

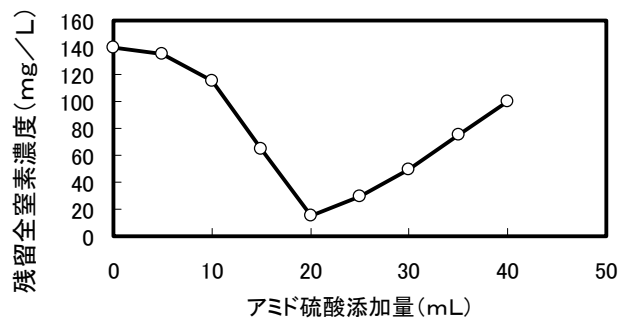


図8 アミド硫酸添加量の確認

3.2.3 pHの影響

排水試料のpHを2.0, 8.2, 11.0及び12.0に調節して、図2の装置を利用して当モルのアミド硫酸を添加し、所定の時間ごとに試料を採取して亜硝酸イオン濃度を定量し、亜硝酸イオンの分解に対するpHの影響を調べた。結果を図9に示す。pHが12.0では反応が遅いものの、11.0以下では亜硝酸の分解への影響は少なく、60分で95%以上の亜硝酸イオンが分解した。

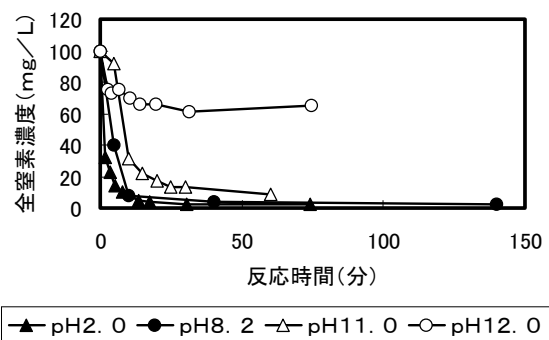


図9 pHの影響

3.2.4 温度の影響

排水試料の pH を 7 に設定し、恒温槽の温度を変えてアミド硫酸を添加して所定の時間ごとの全窒素濃度を定量して亜硝酸の分解性を検討した。一般の排水の温度範囲は 15 から 30 とされており、この温度範囲では分解速度の差は小さく、実排水処理上での温度の影響は少ないことがわかった。

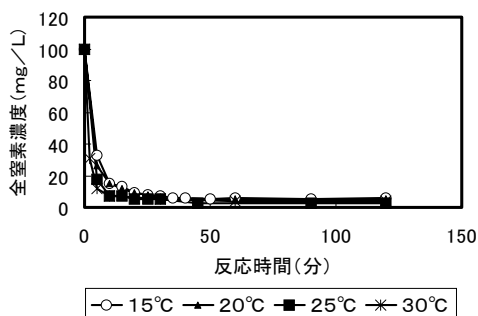


図10 温度の影響

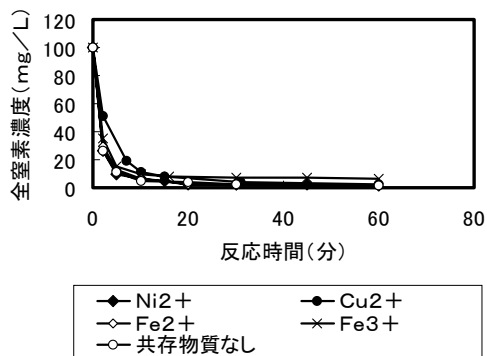


図11 共存物質の影響

3.2.4 共存物質の影響

ニッケルイオン、銅イオン、鉄()イオンおよび鉄()イオンが 100mg/L 共存での影響を検討した。その結果を図 11 に示す。反応時間が 20 分以上であれば、分解速度の差は小さかった。

3.2.5 処理工程

これらの結果から、金属工業排水中の硝酸性窒素・亜硝酸性窒素の処理工程は図 12 のように構成できる。排水の pH を 12 に調節し、これに紫外線照射して硝酸イオンを亜硝酸イオンにした後、酸を加えて pH を中性以下にしてアミド硫酸を添加すれば窒素にして大気中に除去できる。

硝酸イオン・亜硝酸イオンを処理した後は、放流または他の処理が必要な化学種が含有されていれば、一般の排水処理工程に混合する。

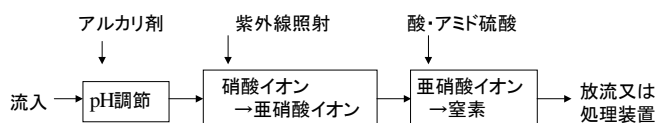


図12 排水処理工程

3. まとめ

紫外線照射・薬剤添加法を利用する金属排水中の硝酸性窒素・亜硝酸性窒素の処理法を検討した結果、以下の点が明らかになった。

- 1) 紫外線照射による硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元反応は pH が高い方が効率は高く、pH12 では 95%以上の硝酸イオンが亜硝酸イオンとなった。反応槽を空気がばっ気すると、還元が不十分になった。
- 2) 亜硝酸イオンの薬剤添加法では、アミド硫酸の添加効果が大きかった。反応時の pH 範囲は中性以下がよく、60 分の反応で 95%の亜硝酸イオンが分解した。温度範囲 15 ~ 30 の間では、反応への影響は小さかった。
- 3) これらの結果から、排水処理工程は排水の pH を 12 に調節する工程、紫外線を照射して硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元する工程および pH を中性以下にしてアミド硫酸を添加する工程から構成されることになる。

参考文献

- 1) 高木誠司：新訂定性分析化学，290，南光堂（1976）。

（原稿受付 平成 14 年 8 月 1 日）